

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EUROPEAN PATENT OFFICE

6

Patent Abstracts of Japan

P, X 1, 5-9

PUBLICATION NUMBER : 2001060464
PUBLICATION DATE : 06-03-01

Intervening of.

APPLICATION DATE : 20-08-99
APPLICATION NUMBER : 11234400

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : NARUOKA YOSHINORI;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : ELECTROLYTIC SOLUTION FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a safer nonaqueous electrolyte secondary battery by providing an electrolytic solution improved in thermal stability.

SOLUTION: An electrolytic solution with lithic salt dissolved therein for a nonaqueous electrolyte secondary battery contains a fluorine-based surfactant excellent in chemical and thermal stability 1.0-10.0 wt.%, and preferably, 1.2-5.0 wt.%. As the fluoric surfactant, for example, a perfluoroalkylpolyoxyalkylene alcohol, a perfluoroalkyl alkoxylate, a fluorinated alkyl ester, and a perfluoroalkylsulfonate, can be used. It is preferable to use a fluorinated alkyl ester having high thermal stability and having no flash point.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

2.9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-60464
(P2001-60464A)

(43) 公開日 平成13年3月6日(2001.3.6)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム* (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-234400

(22) 出願日 平成11年8月20日(1999.8.20)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地

(72) 発明者 成岡 慶紀

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
日本電池株式会社内

(74) 代理人 100096840

弁理士 後呂 和男 (外 2 名)

F ターム(参考) 5H029 AJ00 AJ12 AK02 AK03 AK05
AL06 AL12 AM01 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ02 DJ09
HJ01

(54) 【発明の名称】 非水電解質 2 次電池用電解液およびそれを用いた非水電解質 2 次電池

(57) 【要約】

【課題】 熱安定性の改善された電解液を提供することによって、より安全な非水電解質 2 次電池の作製を可能にする。

【解決手段】 リチウム塩を溶解させた非水電解質 2 次電池用電解液中に、化学的、熱的安定性に優れたフッ素系界面活性剤を 1.0 重量% よりも多く 10.0 重量% よりも少ない量、より好ましくは 1.2 重量% 以上 5.0 重量% 以下の量だけ含有させる。フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルポリオキシアルキレンアルコール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルスルホン酸塩等を用いることができるが、特に、熱安定性が非常に高く引火点を有さないフッ素化アルキルエステルの使用が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム塩を溶解させた非水電解質2次電池用電解液において、1.0重量%よりも多く10.0重量%よりも少ない量のフッ素系界面活性剤が含まれていることを特徴とする非水電解質2次電池用電解液。

【請求項2】 前記非水電解質2次電池用電解液のフッ素系界面活性剤含有量が、1.2重量%以上5.0重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質2次電池用電解液。

【請求項3】 前記フッ素系界面活性剤が、パーフルオロアルキルポリオキシアルキレンアルコール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、から選択される少なくとも1種の化合物を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質2次電池用電解液。

【請求項4】 前記フッ素系界面活性剤が、フッ素化アルキルエステルを含むことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の非水電解質2次電池用電解液。

【請求項5】 請求項1から4のいずれかに記載の前記非水電解質2次電池用電解液を用いた非水電解質2次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質2次電池用電解液およびそれを用いた非水電解質2次電池に関する。より詳しくは、特定物質を添加することによって熱安定性が改善された非水電解質2次電池用電解液等に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム2次電池等の非水電解質2次電池の電解液は、有機溶媒を使用しているため、一般的に熱安定性に劣る。例えば、短絡や誤用等により大電流が流れると、電池温度が急上昇し、可燃性の液体や分解ガスが噴出したり、さらに発火する等の可能性がある。特に、 LiNiO_2 系等を正極に用いた場合には、これらが充電状態において高温付近で酸素を放出するため、電極と電解液との反応により熱暴走を引き起こし、ひいては電池の破裂発火を招く虞が大きくなる。

【0003】このような電池の安全性を評価する方法として、例えば、(社)日本蓄電池工業会より発行の「リチウム2次電池安全性評価基準ガイドライン(SBAG1101)」に記載されている釘刺し試験がある。この方法では、完全充電状態の電池のほぼ中央部に、室温で直径2.5mmから5mmの太さの釘を電極面に対して垂直方向に貫通させて、6時間以上放置するものである。この試験方法は、電池の梱包時(木箱梱包の時等)に誤って釘等が刺し込まれるような誤用を想定したものであるが、釘を貫通させることにより電池の内部では正極と一極が直接接触する内部短絡状態となるため、電池内の急激な反応による発熱により破裂したり、発火した

りする可能性を評価する方法としても利用されている。

【0004】上記のような釘刺し試験においても、既存のリチウム2次電池の破裂・発火の可能性が確認されており、高度な電池性能を損なうことなく電池の熱安定性を向上させる技術が模索されている。

【0005】電池の内部短絡や高温安全性を確保するためには、これまでも様々な機構が提案されてきている。例えば、多孔膜からなるセパレータを高温で融解して目詰まりするようなものとするによりシャットダウンを起こさせたり、抵抗が温度上昇と共に増大するPTC素子を取付けるといった技術が提案されている。また、電極表面に金属酸化物層を設けたり、高温での重合反応性を有する低分子化合物を電解質に添加する方法等も知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現状においても電池の安全性が十分に確立されたとは言い難く、さらなる効果的な技術が希求されている。特に、容量が3Ah以上の大型電池では、単電池が保存する化学エネルギーが増大するため、安全性の確保がより重要である。

【0007】上記のような状況に鑑み、本発明は、熱安定性の改善された電解液を提供し、より安全な非水電解質2次電池の作製を可能にすることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するため、本発明の非水電解質2次電池用電解液は以下の構成を有する。すなわち、請求項1に係る発明では、リチウム塩を溶解させた非水電解質2次電池用電解液において、1.0重量%よりも多く10.0重量%よりも少ない量のフッ素系界面活性剤が含まれていることを特徴とする。尚、本明細書中におけるフッ素系界面活性剤の重量%は、これを含まない電解液の重量に対するフッ素系界面活性剤の重量比率を、百分率によって表したものである。

【0009】また、請求項2に係る発明では、請求項1に記載のものにおいて、前記フッ素系界面活性剤含有量が、1.2重量%以上5.0重量%以下であることを特徴とする。

【0010】請求項3に係る発明では、請求項1または2に記載のものにおいて、前記フッ素系界面活性剤が、パーフルオロアルキルポリオキシアルキレンアルコール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、から選択される少なくとも1種の化合物を含むものであることを特徴とする。

【0011】請求項4に係る発明においては、前記請求項1から3のいずれかに記載のものにおいて、前記フッ素系界面活性剤が、フッ素化アルキルエステルを含むものであることを特徴とする。

【0012】また、請求項5に係る本発明の非水電解質2次電池は、前記請求項1から4のいずれかに記載の非水電解質2次電池用電解液を用いて構成されていることを特徴とする。

【0013】

【発明の作用および効果】本発明によれば、電解液中に化学的、熱的安定性に優れたフッ素系界面活性剤が存在することによって、これが電極に吸着して電極界面での発熱を抑制し、熱安定性に優れた電池を提供することが可能となる。

【0014】本発明において使用されるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルポリオキシアルキレンアルコール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルスルホン酸塩等が好ましい。これらは、従来の電解液、例えば、エチレンカーボネート（EC）／ジエチレンカーボネート（DEC）の1／1（容積比）混合有機溶媒に LiPF_6 を溶解させた、 $1\text{M-LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1/1)溶液の引火点が約40℃であるのに対して、約150℃以上と各段に高い引火点を有するため、少量の添加でも電解液の熱安定性を向上させることができる。上記フッ素化アルキルエステルの中には、熱安定性が非常に高く常圧では引火点を有さない化合物もあり、このような化合物の使用が最も好ましい。

【0015】尚、フッ素系界面活性剤については、電解液中にごく少量（例えば、0.001～1重量%）を添加すると、電極および／またはセパレータの表面に界面活性剤の吸着膜が形成され、電解液の電極への浸透性が改善されると共に、電極表面におけるリチウムの溶解析出反応が均一なものとなり、充放電効率、サイクル特性、急速充電性等が改良されるという報告もある（特開平7-263027、特開平7-282851、特開平8-7923、特開平10-12273等参照）。

【0016】本発明におけるフッ素系界面活性剤の添加量は、1.0重量%より多く10.0重量%未満の量であることが好ましい。添加量があまりにも少量である場合、本発明で目的とするような電解液の熱安定性向上効果はほとんど期待できない。一方、フッ素系界面活性剤の添加量が過度に多くなると、電池の基本性能、特に充放電容量に好ましくない影響を与える。これは、高分子量のフッ素系界面活性剤を添加することによって電解液の粘度が上昇し、イオンの伝導が阻害されるためと推定できる。また、後に詳述するように、発明者らは、フッ素系界面活性剤の過度の添加によって、温度上昇に伴う負極における放熱、特に約120℃付近における放熱量が増大していることを見出し、さらにその結果、フッ素系界面活性剤の添加量が10.0重量%以上になると、釘刺し試験において破裂発火が認められる等、電池の安全性が却って低下することを確認した。電池の負極付近では、フッ素系界面活性剤中のフッ素と電解質中のリチ

ウムとによってフッ化リチウムを生成する反応が起こっており、この反応に伴う放熱量がフッ素系界面活性剤の添加量が増すとともに増大することによって、負極付近における電池の熱安定性はかえって低下するものと考えられる。これらの両極における効果のバランスおよび充放電サイクル等の諸条件を考慮すると、フッ素系界面活性剤の添加量は、1.2重量%以上5.0重量%以下であることが、より好ましい。

【0017】本発明の電解液を使用することにより、電池の安全性は大きく向上する。尚、正極および負極の構成は特に限定されるものではなく、充放電が可能な材料であればいずれで構成されていてもよい。正極には、例えば、 FeS_2 、 TiS_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MoS_2 等の遷移元素のカルコゲナイトや、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 又は Li_xMO_2 （但し、Mは一種以上の遷移元素であり、xは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）で表されるリチウムと一種類以上の遷移元素との複合酸化物等により構成されるもの等を使用できる。一方、負極には、様々な炭素材料により構成されるものや、金属リチウムを使用できる。

【0018】また、電解液の有機溶媒および電解質も特に限定されるものではなく、通常非水電解質2次電池で使用されるものに適用できる。有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、1,2-ジメトキシエタン（DM E）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTH F）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン（THF）、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸メチル、酢酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、プロピオン酸メチルや、それらの混合溶媒等が使用でき、このなかでも、EC/DECの混合溶媒の使用が特に好ましい。一方、電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられ、このうち特に LiPF_6 および LiClO_4 が好ましい。

【0019】また、本発明のもたらす安全性向上効果等を考慮すれば、本発明は容量3Ah以上の大型電池に適用することが特に好ましい。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明する。ただし、本発明はこれらによって限定されるものではない。実施例において使用したフッ素系界面活性剤は、何れも住友スリーエム社製のものであり、商品名は以下に示す通りである。

「FC-430」：フッ素系アルキルエステル

「FC-170c」：パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール

「FC-171」：パーフルオロアルキルアルコキシレート

【0021】〔各種電解液の調製〕EC/DECの2/3（容積比）混合有機溶媒にLiPF₆を溶解させ、1M-LiPF₆/EC+DEC(2/3)の比較例1の電解液を調製した。この比較例1の電解液に、表1に示すような重量比率でフッ素系界面活性剤を添加し、比較例2

および3並びに実施例1から4の電解液を調製した。また、EC/DECの1/1（容積比）混合有機溶媒にLiClO₄を溶解させ、1M-LiClO₄/EC+DEC(1/1)の比較例4の電解液を調製した。この比較例4の電解液に、表1に示すような重量比率でフッ素系界面活性剤を添加し、比較例5および6並びに実施例5および6の電解液を調製した。これらの電解液を用いて、以下の評価を行った。

【0022】

【表1】

	電極材料		電解液			
	正極 ^a	負極 ^b	電解質	溶媒	（界面活性剤）	
				（混合体積比）	種類	添加量 （重量%）
比較例1	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	C	1M-LiPF ₆	EC/DEC (2/3)	（無添加）	0
実施例1	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	C	1M-LiPF ₆	EC/DEC (2/3)	FC-430	5.0
実施例2	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	C	1M-LiPF ₆	EC/DEC (2/3)	FC-170C	5.0
実施例3	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	C	1M-LiPF ₆	EC/DEC (2/3)	FC-171	5.0
比較例2	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	C	1M-LiPF ₆	EC/DEC (2/3)	FC-430	1.0
実施例4	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	C	1M-LiPF ₆	EC/DEC (2/3)	FC-430	1.2
比較例3	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	C	1M-LiPF ₆	EC/DEC (2/3)	FC-430	10.0
比較例4	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	Li	1M-LiClO ₄	EC/DEC (1/1)	（無添加）	0
比較例5	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	Li	1M-LiClO ₄	EC/DEC (1/1)	FC-430	1.0
実施例5	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	Li	1M-LiClO ₄	EC/DEC (1/1)	FC-430	1.2
実施例6	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	Li	1M-LiClO ₄	EC/DEC (1/1)	FC-430	5.0
比較例6	Li(Ni _{0.65} Co _{0.26} Mn _{0.09})O ₂	Li	1M-LiClO ₄	EC/DEC (1/1)	FC-430	10.0

* 正極^a: DSC測定時、Li_{0.3}に充電。

負極^b: DSC測定時、Li_{0.7}に充電。

【0023】〔DSC測定〕各電解液を、Li_{0.3}Ni_{0.65}Co_{0.26}Mn_{0.09}O₂に充電した正極またはLi_{0.7}Cに充電した負極と共存させ、示差走査熱量計（DSC）を用いて放熱および吸熱量を測定した。

【0024】比較例1の電解液および各種フッ素系界面

活性剤を添加した電解液（実施例1から3）を用いて正極共存下に測定を行った。得られたチャートから読み取った放熱開始温度と放熱量の合計を、表2に示す。

【0025】

【表2】

	界面活性剤		DSC測定結果〈正極共存下〉	
	種類	添加量 （重量%）	放熱開始温度	放熱量（合計）
			（℃）	（mJg ⁻¹ ）
比較例1	（無添加）	0	229.7	580.3
実施例1	FC-430	5.0	240.0	498.6
実施例2	FC-170C	5.0	232.1	533.8
実施例3	FC-171	5.0	232.1	531.2

【0026】表2より、実施例1から実施例3では電解液にフッ素系界面活性剤を添加したことによって、比較例1に比べて放熱開始温度が高温側へシフトすると共に、放熱量も著しく減少した。これは、添加したフッ素

系界面活性剤が電極に吸着することにより、正極と電解液との反応を阻害し、熱暴走を抑制したものと推測できる。また、放熱量の減少効果は、フッ素化アルキルエステルであるFC-430で最も大きいことが分かった。

充放電容量の観点からも、FC-430の使用が最も好ましいと推定されたため、以下、FC-430を用いて評価を行った。

【0027】次いで、FC-430の添加量を0重量%（比較例1）、1.0重量%（比較例2）、1.2重量%（実施例4）、5.0重量%（実施例1）、10.0重量%（比較例3）と変化させた電解液について、正極共存下または負極共存下の各々についてDSC測定を行

った。得られたチャートから読み取った放熱量等の値を、表3に示す。また、比較例1、比較例2、実施例1、実施例4、比較例3の電解液と、負極とを共存させて測定を行った際に得られたチャートを、それぞれ図1のa)～e)に示す。

【0028】

【表3】

	界面活性剤		DSC測定結果			
	種類	添加量 (重量%)	＜正極共存下＞		＜負極共存下＞	
			放熱開始温度 (°C)	放熱量(合計) (mJg ⁻¹)	放熱量(ピーク) (mJg ⁻¹)	放熱量(合計) (mJg ⁻¹)
比較例1	(無添加)	0	229.7	580.3	189.5	591.5
比較例2	FC-430	1.0	229.5	562.3	281.2	492.2
実施例4	FC-430	1.2	233.3	544.5	287.6	506.7
実施例1	FC-430	5.0	240.0	498.6	276.3	551.5
比較例3	FC-430	10.0	240.6	354.4	479.7	608.6

【0029】正極を共存させた場合の測定では、FC-430の添加量が増加するにつれて放熱開始温度の上昇および放熱量の減少が見られ、正極側における熱安定性は向上することが分かった。しかしながら、負極を共存させた場合の測定においては、放熱量の合計はFC-430を少量添加すると減少するものの、5.0重量%、10.0重量%と添加量が比較的多い場合には放熱量はむしろ増加傾向にあり、特に、100℃近辺から開始が認められる放熱ピーク（図1の各図におけるピーク1）についての放熱量は、FC-430添加量の増加に伴って顕著に増大することが知られた。すなわち、FC-430の添加に伴う負極における比較的低温での放熱量は、むしろ増加傾向にあり、この主要因は、100℃を超えた温度で、添加したフッ素系界面活性剤に由来するフッ素と電解質中のリチウムとが反応してLiFを生成し、この際に生成熱が放出されるためではないかと推定される。

【0030】〔安全性（釘刺し試験）〕引き続き、フッ素化アルキルエステル的一种であるFC-430を使用し、その添加量を0重量%（比較例1）、1.0重量%

（比較例2）、1.2重量%（実施例4）、5.0重量%（実施例1）、10.0重量%（比較例3）とした電解液を用いて電池を作製した。電池は、大型大容量の長円筒形の非水電解質2次電池で、電極は組成の異なる2層の合剤層で構成した。正極合剤層は、正極活性物質とバインダ（ポリフッ化ビニリデン（PVdF））と導電助剤（カーボンブラック）との混合物からなり、この合剤をアルミニウム箔上に形成させた。負極合剤層は、炭素材料（黒鉛）とバインダ（PVdF）との混合物からなり、これを銅箔上に形成させて負極とした。上記帯状正極板と負極板とをセパレータを介して扁平形に巻き取った後、長円筒形の有底アルミニウム容器に挿入し、電極体の巻芯部に充填物をつめた後、封口、注液して製造した。容器の封口にはレーザー溶接を適用した。

【0031】上記のように作成した電池を用い、SBA G1101記載の方法に準じて釘刺し試験を行った。結果を、表4に示す。

【0032】

【表4】

	界面活性剤		釘刺し試験 破損状況	電池特性				
	種類	添加量 (重量%)		イオン伝導度 (mScm ⁻¹)	内部抵抗 (mΩ)	放電容量 (Ah)	放電平均電圧 (V)	重量エネルギー密度 (Wh kg ⁻¹)
比較例1	(無添加)	0	発火	7.65	1.43	37.34	3.579	149.9
比較例2	FC-430	1.0	発火	7.47	1.40	37.47	3.583	151.1
実施例4	FC-430	1.2	発煙	7.43	1.37	37.63	3.584	151.6
実施例1	FC-430	5.0	発煙、若干破裂	6.70	1.42	36.56	3.592	149.1
比較例3	FC-430	10.0	破裂発火	5.81	2.09	35.30	3.582	144.3

【0033】FC-430の添加量が1.0重量%以下（比較例1および2）の場合、正極および電解液共存下

での熱安定性が不十分であり、釘刺し試験において発火した。添加量が1.0重量%よりも多い場合、すなわち

1.2重量% (実施例4) および5.0重量% (実施例1) の場合には、電池の安全性が向上して発火は認められなくなった。しかしながら、添加量をさらに増加させて10.0重量%以上 (比較例3) とした場合には、釘刺し試験における電池の破損状況は無添加の試料と比較してもむしろ悪化し、破裂発火した。これは上記のDSC測定の結果を考え併せると、熱安定性は、正極側では添加量の増加に伴って向上するものの、負極側においては悪化するためと考えられる。

【0034】 [電池特性] 上記熱安定性の評価に用いたものと同様の電池を使用し、イオン伝導度、内部抵抗、放電容量、放電平均電圧、重量エネルギー密度等を測定した。結果を、同じく表4に示す。

【0035】 フッ素系界面活性剤を添加すると、電解液の粘度が上昇するために総じて内部抵抗が大きくなり、イオン伝導度が低下する。また、添加物量の増加に伴って重量エネルギー密度も低下する傾向にある。その結

果、充放電容量が低下するが、これは主として高容量が必要とされる用途に用いられるリチウム2次電池等の非水電解質2次電池にとっては、大きなデメリットとなる。従って、これらの電池特性と熱安定性とのバランスにおいてフッ素系界面活性剤の添加量を決定する必要がある。本実施例においては、1.0重量%より多く10.0重量%よりも少ない量が好ましく、1.2重量%以上5.0重量%以下の量がより好ましいといえる。

【0036】 [サイクル保持率] 比較例4から6および実施例5および6の各電解液を使用し、 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.26}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$ 、導電助剤および結着剤からなる正極を用い、対極および参照極にリチウム金属を用いて、サイクル数に対する放電容量の変化を測定した。10サイクル経過後の放電容量および容量保持率を表5に示す。

【0037】

【表5】

	界面活性剤		サイクル保持率	
	種類	添加量 (重量%)	10サイクル目 の放電容量	10サイクル経過後 の容量保持率
			(mAhg ⁻¹)	(%)
比較例4	(無添加)	0	153.9	95.6
比較例5	FC-430	1.0	151.8	96.3
実施例5	FC-430	1.2	150.9	97.8
実施例6	FC-430	5.0	116.4	88.0
比較例6	FC-430	10.0	44.9	54.1

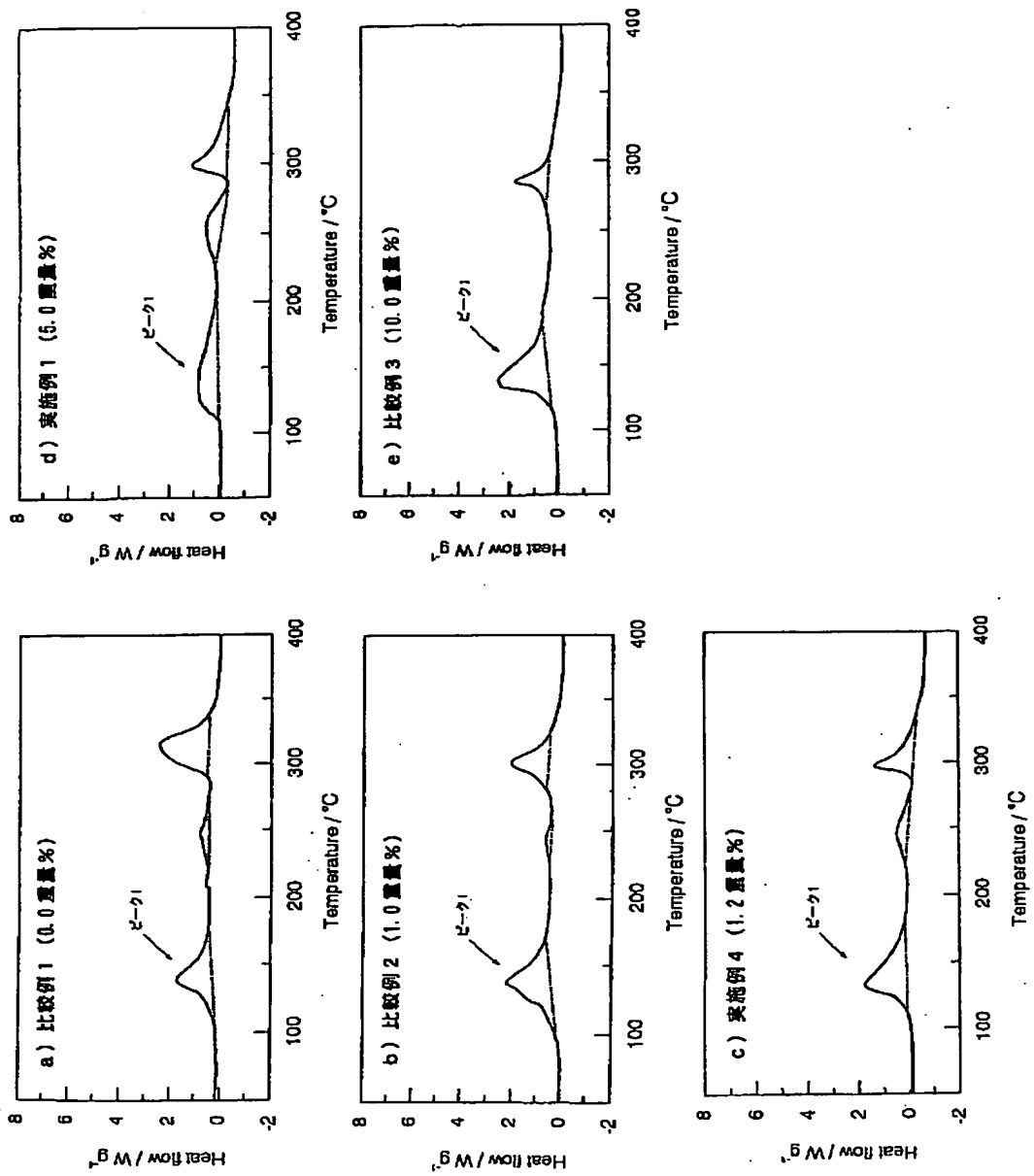
【0038】 FC-430を1.0重量%以上添加することにより、無添加の比較例4に比較して容量保持率は向上した。添加したフッ素系界面活性剤が電極に吸着して保護したためと考えられるが、添加量が増えて、特に10.0重量%以上になると容量保持率の著しい低下が認められ (比較例6)、フッ素系界面活性剤を過度に添加すると、上記したように電池特性そのものに悪影響が

あると同時に、耐久性にも問題を生じることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 a) ~ e) は、それぞれ比較例1および2、実施例1および4、並びに比較例3の電解液の、 $\text{Li}_{0.7}\text{C}$ に充電した負極共存下でのDSC測定チャート

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)